



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 175 805  
A1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 84111488.7

⑮ Int. Cl. 4: A 23 K 1/175

⑭ Anmeldetag: 28.09.84

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.04.86 Patentblatt 86/14

⑭ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑯ Anmelder: VASIPARI KUTATO ES FEJLESZTŐ  
VALLALAT  
Fehérvári ut 130  
H-Budapest 1116(HU)

⑰ Erfinder: Péntek, István, Dr.  
Sasadi u. 9  
Budapest 1118(HU)

⑯ Erfinder: Kövecses, József  
Orsolya u. 13  
Budapest 1204(HU)

⑯ Erfinder: Skrabák, László  
Csaba u. 51  
Erd 2030(HU)

⑯ Erfinder: Fazekas, Árpád  
Disz tér 3  
Budapest 1014(HU)

⑯ Erfinder: Hutás, István, Dr.  
Erdökerüli u. 15  
Budapest 1157(HU)

⑯ Vertreter: von Füner, Alexander, Dr. et al,  
Patentanwälte Schiff, von Füner Strehl, Schübel-Hopf,  
Ebbinghaus, Finck Mariahilfplatz 2 u. 3  
D-8000 München 90(DE)

⑭ Verfahren zur Herstellung von Futterphosphaten.

⑮ Gegenstand der Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung von Futterphosphaten aus Rohphosphaten und/oder dreifachen Superphosphaten, wobei die gemahlenen phosphorhaltigen Ausgangsstoffe mit Zusatzstoffen entfluoriert, thermisch aufgeschlossen, dann mit Wasser und Pressluft gekühlt, granuliert und gemahlen werden, dadurch gekennzeichnet, dass man die phosphorhaltigen Ausgangsstoffen zusammen mit den entfluorierenden Zusatzstoffen, wie Natriumcarbonat und/oder Natriumchlorid oder deren Mischungen mit Quarzsand bis zu einer Körnung von mindestens 100 µm mahlt, die Mischung homogenisiert, dann gegebenenfalls in bekannter Weise briktiert, den gebildeten Stoff bei einer Temperatur von 1000 bis 1450 °C thermisch behandelt, die Fluorspuren mit Stickstoff oder Kohlendioxydgas entfernt, das Schmelzgut mit Wasser und Pressluft abkühlt und granuliert, das Granulat-nass bis zu einer Körnung von mindestens 200 µm mahlt und gleichzeitig auf das Produkt berechnet mit 4-35 Gew.% Phosphorsäure oder Phosphorsäure/Schwefelsäure-Gemisch aufschliesst und schließlich bis zu einer Feuchtigkeit von höchstens 5 Gew.% trocknet.

EP 0 175 805 A1

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FUTTERPHOSPHATEN

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Futterphosphaten aus Rohphosphaten und/oder aus dreifachen Superphosphaten.

5 Die Erfindung ermöglicht die Herstellung von Phosphatverbindungen, welche einen besonders geringen Fluoranteil besitzen, und welche von den Tieren sehr leicht verwertet werden können.

Der Ausgangsstoff der von der chemischen 10 Industrie hergestellten und von der Landwirtschaft verwendeten Futterphosphaten ist das Rohphosphat oder Apatit, welches nach mehreren Methoden aufgeschlossen und entfluoriert werden kann. Nach den bekannten Verfahren werden die als Futter dienenden Phosphatverbindungen synthetisch hergestellt. Nach dem 15 Aufschluß wird Phosphorsäure gebildet, welche entfluoriert und neutralisiert wird.

Der Aufschluß des Rohphosphates kann durch Erhitzung durchgeführt werden, wobei der 20 Ausgangsstoff mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder anderen alkalischen Aufschlußmitteln behandelt wird. Die gewonnenen Alkaliphosphate sind in Wasser und Zitronensäure gut lösbare basische Verbindungen, welche direkt als Futterphosphat nicht geeignet sind.

25 Der thermische Aufschluß des Rohphosphates ist z.B. in der HU-PS 157 735 beschrieben, wobei der Aufschluß mit wässrigem Alkalihydroxid und festem Alkalicarbonat bei einer Temperatur von

1000 bis 1300 C° durchgeführt wird. Das Endprodukt besitzt einen großen Fluoranteil und ist damit für die Lebewesen schädlich. Die im Endprodukt vorkommenen Phosphatverbindungen sind von den Tieren nicht 5 verwertbar und können deshalb nur als Düngemittel verwendet werden.

Eine Verbesserung des thermischen Aufschlusses von Rohphosphaten ist in der HU-PS 175 314 beschrieben. Hier wird nach dem thermischen Aufschluß eine 10 Kühlung mit Pressluft und Wasser und eine Granulierung durchgeführt, welche ein Produkt mit feiner Körnung und gleichbleibender Qualität ergibt. Das Endprodukt besitzt einen grossen Anteil an Fluor und einer Siliziumverbindung der Formel  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ . Dieses Produkt ist für 15 die Tiere ebenfalls unverwertbar und kann nur als Düngemittel verwendet werden.

Die HU-PS 170 710 beschreibt ein Aufschlußverfahren des Rohphosphates zur Herstellung von Futterzusatzstoffen. Nach diesem Verfahren wird 20 der Ausgangsstoff mit Hilfe von Zusatzstoffen, wie z.B. Natriumcarbonat, chemisch entfluoriert, und gleichzeitig durch einen einstufigen chemischen und thermischen Aufschluß in Calciumorthophosphat überführt. Das Endprodukt enthält einen Fluoranteil unter 25 0,3 Gew.%, durchschnittlich 0,2 Gew.%. Deshalb wird ein Vorprodukt mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt unter 2 Gew.% hergestellt und der thermische Aufschluß wird bei einer hohen Temperatur, praktisch zwischen 1420 bis 30 1550 C° durchgeführt. Die Wirksamkeit der Entfluorierung des Endproduktes ist jedoch nicht immer genügend und der Fluoranteil des Endproduktes verändert sich von der Zusammensetzung des Ausgangsstoffes abhängig zwischen 0,15-0,25 Gew.%. Zur Verbesserung der Qualität des Endproduktes sollte dieses verminder 35 werden.

Der phosphorsaure und thermische Aufschluß zeigt den Nachteil, dass obwohl das Endprodukt als Futtermittel verwendet werden kann,

der verwertbare Anteil des  $P_2O_5$ -Gehaltes nicht genügend hoch und die Qualität nicht ausreichend gleichbleibend ist. 0175305

Die Aufgabe der Erfindung ist ein verbessertes

5 Verfahren zur Herstellung von Futterphosphaten zu gewährleisten, wobei der  $P_2O_5$ - und Phosphatgehalt in solcher Form vorkommt, welche von den Tieren gut verwertbar ist, der Fluoranteil unter 0,35 Gew.-% bleibt und weiterhin auch das Kalium- und Calciumbedürfnis erfüllt werden kann.

10 Gegenstand der Anmeldung ist also ein Verfahren zur Herstellung von Futterphosphaten aus Rohphosphaten und/oder dreifachen Superphosphaten, wobei die gemahlenen phosphorhaltigen Ausgangsstoffe mit Zusatzstoffen entfluoriert, thermisch aufgeschlossen, dann

15 mit Wasser und Pressluft gekühlt, granuliert und gemahlen werden, dadurch gekennzeichnet, dass man die phosphorhaltigen Ausgangsstoffen zusammen mit den entfluorierenden Zusatzstoffen, wie Natriumcarbonat und/oder Natriumchlorid oder deren Mischungen mit

20 Quarzsand, bis zu einer Körnung von mindestens 100  $\mu\text{m}$  mahlt, die Mischung homogenisiert, dann gegebenenfalls in bekannter Weise brikettiert, den gebildeten Stoff bei einer Temperatur von 1000 bis 1450  $^{\circ}\text{C}$  thermisch behandelt, die Fluorspuren mit Stickstoff oder

25 Kohlendioxydgas entfernt, das Schmelzgut mit Wasser und Pressluft abkühlt und granuliert, das Granulat nass bis zu einer Körnung von mindestens 200  $\mu\text{m}$  mahlt und gleichzeitig auf das Produkt berechnet mit 4-35 Gew.-% Phosphorsäure oder Phosphorsäure/Schwefelsäure-Gemisch aufschliesst, und anschließend bis zu einer Feuchtigkeit von höchstens 5 Gew.-% trocknet.

30

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die als Ausgangsstoff verwendeten Rohphosphate, wie z.B. marokkanisches Schwarz- oder

35 Weissphosphat, und/oder dreifachen Superphosphate zusammen mit den entfluorierenden Zusatzstoffen gemahlen, dann wird die erhaltene Mischung homogenisiert. Als Zusatzstoff können Natriumcarbonat und/oder Natrium-

chlorid, bzw. deren Mischung mit Quarzsand verwendet werden. Die Mahlung wird bis zu einer Körnung von mindestens 100  $\mu$ m durchgeführt. Das Verhältnis des Zusatzstoffes zum phosphorhaltigen Stoff im Mahlgut 5 liegt zwischen 0,1-0,25:1-1,1.

Das Mahlgut kann gegebenenfalls in bekannter Weise mit 0,3-1 Gew.% Methylsilikat als Bindemittel brikkettiert werden. Die Feuchtigkeit des Brikkettes wird auf 2-3 Gew.% eingestellt. Die Brikkettierung 10 dient der Verminderung der Verstaubung.

Die nächste Stufe ist ein Erschmelzen, z.B. im Lichtbogenofen, bei einer Temperatur zwischen 1000 bis 1450  $^{\circ}$ C. In die flüssige Mischung wird Stickstoff oder Kohlendioxydgas eingeblasen, um die fluorhaltigen 15 Gasen zu entfernen.

Das flüssige Schmelzgut wird in einem Granulator mit Wasser und Pressluft mit einer Geschwindigkeit von 350  $^{\circ}$ C/Sec. abgekühlt und granuliert. Das Granulat, welches ein Körnungsdurchmesser von 1 bis 6 mm besitzt, wird nass gemahlen und gleichzeitig mit Phosphorsäure oder Phosphorsäure-/Schwefelsäure-Gemisch aufgeschlossen. Die Menge der Phosphorsäure, bzw. Phosphorsäure/Schwefelsäure-Gemisch beträgt auf die Menge des Produktes bezogen 4 bis 20 25 35 Gew.%. Die Körnung des Produktes ist höchstens 200  $\mu$ m. Die Säurezugabe senkt den pH-Wert des Granulates von 8-9 auf einen pH-Wert von 5-6.

Das Produkt wird mit höchstens 100  $^{\circ}$ C warmer Luft bis zu einer Feuchtigkeit unter 5 Gew.% getrocknet.

30 Das erhaltene Endprodukt zeigt einen Fluoranteil unter 0,15 Gew.%. Der durch Zitronensäure lösbare Anteil des  $P_2O_5$ -Gesamtgehaltes beträgt 94 bis 99,8 Gew.%. Das Endprodukt ist feinkörnig und zeigt eine beständige Qualität.

35 Das erfundungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Futterphosphaten, welche von den Tieren besser verwertbar sind, und welche neben einer beständigen Qualität einen geringen Fluoranteil zeigen, da

- 5 -

- die vereinigte Mahlung und Homogenisierung des Ausgangsstoffes und des Zusatzstoffes die Wirksamkeit der Entfluorierung deutlich erhöht;
- die fluorhaltigen Gase während des thermischen Aufschlusses durch Einblasen von Stickstoff oder Kohlendioxydgas entfernt werden /die Vorteile dieser Methode zur bekannten Wasserdampfmethode bestehen in der Vermeidung der Explosionsgefahr und der Hydratisierung der Fluorverbindungen, welche eine einfache Reinigung der Fluorverbindungen erhaltenen Mischungen ermöglicht/;
- nach dem thermischen Aufschluß gleichzeitig mit dem Nassmahlen ein chemischer Aufschluß durchgeführt wird, welcher zur Erhöhung der Wirksamkeit des Aufschlusses und dadurch des verwertbaren  $P_2O_5$ -Anteiles führt /die Verbindung des chemischen Aufschlusses mit dem Nassmahlen sichert eine beständige Qualität.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

Herstellung von Futterphosphaten aus dreifachem Superphosphaten /TSP/

In einer Mühle wird 75 kg dreifaches Superphosphat, sowie 10 kg Natriumcarbonat und 15 kg Natriumchlorid vorgelegt. Diese werden bis einer Körnung von 80 bis 100  $\mu$ m gemahlen und homogenisiert.

Die homogene Mischung wird in einem Dreiphasen-Kleinspannung-Lichtbogenofen bei  $1450^{\circ}C$  erschmolzen, wobei um die fluorhaltigen Gasen zu entfernen über den Elektroden Stickstoff eingeblasen wird  $3 \times 10 \text{ l/Min}$ . Das flüssige Schmelzgut wird in einem Granulator mit Wasser und Pressluft mit einer Geschwindigkeit von  $350^{\circ}\text{C}/\text{Sec}$ . abgekühlt. Das Granulat, welches einen Körnungsdurchmesser von 1-4 mm zeigt, wird in einer Kugelmühle bis zu einer Körnung unter 200  $\mu$ m gewahlt.

In das Wasser, welches zum Mahlen verwendet wird, gibt man Phosphorsäure und Schwefelsäure, um den pH-Wert des Mahlgutes von 8-9 bis auf einen pH-Wert von 5-6 zu senken. Dazu braucht man bezogen auf das Produkt

5 5 Gew.%  $H_3PO_4$  und 1 Gew.%  $H_2SO_4$ .

Das erhaltene Produkt wird mit Luft bei einer Temperatur unter 100  $^{\circ}C$  bis zu einer Feuchtigkeit von 5 Gew.% getrocknet.

Zusammensetzung des als Ausgangsstoff

10 verwendeten TSP:

CaO: 20,5 %,  $P_2O_5$ : 48,5 %,  $SiO_2$ : 3,3 %,  $Fe_2O_3$ : 2,4 %,

MgO: 0,38 %,  $Na_2O$ : 0,53 %, F: 1,2 %, Feuchtigkeit: 3,5 %

Zusammensetzung des Endproduktes /Gewicht: 93 kg/:

CaO: 15,1 %,  $P_2O_5$ : 39,7 %,  $SiO_2$ : 3,2 %,  $Fe_2O_3$ : 2,2 %,

15 MgO: 0,32 %,  $Na_2O$ : 13,7 %, F: 0,12 %, Pb: 50 ppm,

Cu: 10 ppm, As: 1 ppm

Der  $P_2O_5$ -Gehalt ist 99,2 %-ig in Zitronensäure lösbar.

### Beispiel 2

Herstellung von Futterphosphaten aus dreifachen Superphosphaten

20

In einer Mühle wird 75 kg dreifaches Superphosphat, sowie 25 kg Natriumcarbonat und 2 kg Quarzsand vorgelegt. Diese werden bis zu einer Körnung von 70 bis 100  $\mu$ m gemahlen und homogenisiert.

25 Der erhaltene Pulver wird mit 2 % Methylsilikat als Bindemittel brikettiert. Danach wird es in einem Dreiphasen-Kleinspannung-Lichtbogenofen bei 1450  $^{\circ}C$  erschmolzen, wobei zur Entfernung des Fluoranteiles über den Elektroden  $CO_2$  Gas eingeblasen wird. Das

30 Schmelzgut wird in einem Granulator mit Wasser und Pressluft mit einer Geschwindigkeit von 350  $^{\circ}C$ /Sec abgekühlt. Das Granulat, welches einen Körnungsdurchmesser von 1-4 mm besitzt, wird in einer Kugelmühle bis einer Körnung von 100-200  $\mu$ m gemahlen. In das Wasser,

35 welches zum Mahlen verwendet wird, gibt man Phosphorsäure, um den pH-Wert des Mahlgutes von 8-9 bis zu einem

- 7 -

pH-Wert von 5-6 zu senken. Dazu braucht man bezogen auf das Produkt 8 Gew.%  $H_3PO_4$ .

Das erhaltene Produkt wird mit Luft bei einer Temperatur unter  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis zu einer Feuchtigkeit von 5 4 Gew.% getrocknet.

Zusammensetzung des als Ausgangsstoff verwendeten TSP:

CaO: 20,5 %,  $P_2O_5$ : 48,5 %,  $SiO_2$ : 3,3 %,  $Fe_2O_3$ : 2,4 %, MgO: 0,38 %,  $Na_2O$ : 0,53 %, F: 1,2 %, Feuchtigkeit: 3,7 %

10 Zusammensetzung des Endproduktes /Gewicht: 92 kg/: CaO: 15,3 %,  $P_2O_5$ : 39,7 %,  $SiO_2$ : 3,1 %,  $Fe_2O_3$ : 2,0 %, MgO: 0,29 %,  $Na_2O$ : 14,9 %, F: 0,14 %, Pb: 50 ppm, Cu: 10 ppm, As: 1 ppm

15 Der  $P_2O_5$ -Gehalt ist 98 %-ig in Zitronensäure lösbar.

### Beispiel 3

#### Vergleichsbeispiel

Man geht analog dem Beispiel 2 vor, jedoch mit der Unterschied, dass der Ausgangsstoff mit der 20 Phosphorsäure nur bei dem thermischen Aufschluß vereinigt wird, das Schmelzgut mit Stickstoff nicht durchgeblasen wird, und nach dem thermischen Aufschluß kein Nassmahlen durchgeführt wird.

Das erhaltene Produkt enthält 0,28 % Fluor und 25 der  $P_2O_5$ -Gehalt ist in Zitronensäure nur 90 %-ig lösbar.

### Beispiel 4

Herstellung von Futterphosphaten aus der Mischung von marokkanischen Weissphosphaten und TSP

In einer Mühle werden 65 kg TSP und 15 kg marokkanisches Weissphosphat, sowie 10 kg  $Na_2CO_3$  und 10 kg NaCl vorgelegt. Diese werden bis zu einer Körnung von 80 bis 100  $\mu\text{m}$  gemahlen und homogenisiert.

- 8 -

Das erhaltene Pulvergemisch wird brikettiert, danach in einem Dreiphasen-Kleinspannung-Lichtbogenofen bei 1450° C° erschmolzen, wobei zur Entfernung des Fluoranteiles über den Elektroden Stickstoff eingesblasen wird /3x10 l/Min\_7. Das flüssige Schmelzgut wird in einem Granulator mit Wasser und Pressluft mit einer Geschwindigkeit von 350 C°/Sec. abgekühlt. Das Granulat, welches einen Körnungsdurchmesser von 1-4 mm besitzt, wird in einer Kugelmühle bis zu einer Körnung von 170-200  $\mu$ m gemahlen. In das Wasser, welches zum Mahlen verwendet wird, gibt man Phosphorsäure und Schwefelsäure, um den pH-Wert des Mahlgutes von 8-9 auf einen pH-Wert von 5-6 zu senken. Dazu braucht man bezogen auf das Produkt 5 Gew.% Phosphorsäure und 1 Gew.% Schwefelsäure.

Das erhaltene Produkt wird mit Luft bei einer Temperatur unter 100 C° bis zu einer Feuchtigkeit von 3 Gew.% getrocknet.

Zusammensetzung der Ausgangsstoffe:

20 TSP: CaO: 20,5 %,  $P_2O_5$ : 48,5 %,  $SiO_2$ : 3,3 %,  $Fe_2O_3$ : 2,4 %, MgO: 0,38 %,  $Na_2O$ : 0,53 %, F: 1,2 %, Feuchtigkeit: 3,7 %

marokkanisches Weissphosphat:

25 CaO: 53,5 %,  $P_2O_5$ : 32,6 %,  $SiO_2$ : 4,0 %,  $Fe_2O_3$ : 0,38 %, MgO: 0,3 %,  $Na_2O$ : 0,61 %, F: 2,87 %

Zusammensetzung des Endproduktes /Gewicht:

91 kg/:

CaO: 20,9 %,  $P_2O_5$ : 39,6 %,  $SiO_2$ : 3,4 %,  $Fe_2O_3$ : 2,05 %, MgO: 0,3 %,  $Na_2O$ : 11,8 %, F: 0,14 %, Pb: 50 ppm, Cu: 10 ppm, As: 1 ppm

### 30 Beispiel 5

Herstellung von Futterphosphaten aus der Mischung von marokkanischen Schwarzphosphaten und TSP

In einer Mühle werden 65 kg TSP und 20 kg 35 marokkanisches Schwarzphosphat, sowie 5 kg  $Na_2CO_3$ ,

- 9 -

10 kg NaCl und 0,1 kg Quarzsand vorgelegt. Diese werden bis zu einer Körnung von 80-100  $\mu\text{m}$  gemahlen und homogenisiert. Die homogene Mischung wird in einem Dreiphasen-Kleinspannung-Lichtbogenofen bei 1450  $^{\circ}\text{C}$  5 erschmolzen, wobei zur Entfernung des Fluoranteiles dreimal Stickstoff eingeblasen wird  $\sim 10 \text{ l/Min}$ . Das flüssige Schmelzgut wird in einem Granulator mit Wasser und Pressluft mit einer Geschwindigkeit von 350  $^{\circ}\text{C}/\text{Sec}$  abgekühlt. Das Granulat, welches einen Körnungsdurchmesser 10 von 1-4 mm besitzt, wird in einer Kugelmühle bis zu einer Körnung von 100-200  $\mu\text{m}$  gemahlen. In das Wasser, welches zum Mahlen verwendet wird, gibt man bezogen auf das Produkt 9 Gew.% Phosphorsäure, wobei der pH-Wert des Mahlgutes sich von 8-9 auf 5-6 erniedrigt.

15 Das erhaltene Produkt wird mit Luft bei einer Temperatur unter 100  $^{\circ}\text{C}$  bis zu einer Feuchtigkeit von 5 Gew.% getrocknet.

Zusammensetzung des Ausgangsstoffes:

TSP: CaO: 20,5 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 48,5 %,  $\text{SiO}_2$ : 3,3 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 20 2,4 %, MgO: 0,38 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,53 %, F: 1,2 %, Feuchtigkeit: 3,7 %

marokkanisches Schwarzphosphat:

CaO: 50,5 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 31,2 %,  $\text{SiO}_2$ : 4,0 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,94 %, MgO: 0,33 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1,11 %,  $\text{CO}_2$ : 5,9 %, 25  $\text{SO}_3$ : 4,5 %

Zusammensetzung des Endproduktes /Gewicht 90 kg/:

CaO: 25,9 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 42,3 %,  $\text{SiO}_2$ : 3,0 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 1,9 %, MgO: 0,28 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 9,8 %, F: 0,14 %, Pb: 50 ppm, Cu: 10 ppm, As: 1 ppm

30 Der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt ist 98 %-ig in Zitronensäure lösbar.

#### Beispiel 6

#### Herstellung von Futterphosphaten aus marokkanischem Schwarzphosphat

35 In einer Mühle wird 80 kg marokkanisches Schwarzphosphat, sowie 5 kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 11 kg NaCl und

- 10 -  
 4 kg  $\text{SiO}_2$  vorgelegt. Diese werden bis zu einer Körnung von 80-100  $\mu\text{m}$  gemahlen und homogenisiert.

Die homogene Mischung wird in einem Drei-phasen-Kleinspannung-Lichtbogenofen bei  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$

5 erschmolzen, wobei zur Entfernung des Fluoranteiles dreimal trockenes  $\text{CO}_2$  Gas eingeblasen wird  $\sim 12\text{ l/Min.}$ . Das flüssige Schmelzgut wird in einem Granulator mit Wasser und Pressluft mit einer Geschwindigkeit von  $350\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Sec}$  abgekühlt. Das Granulat, welches einen  
 10 Körnungsdurchmesser von 1-4 mm besitzt, wird in einer Kugelmühle bis zu einer Körnung von 170-200  $\mu\text{m}$  gemahlen. In das Wasser, welches zum Mahlen verwendet wird, gibt man auf das Produkt bezogen 28 Gew.% Phosphorsäure, wobei der pH-Wert des Mahlgutes sich von  
 15 8-9 auf 5-6 erniedrigt.

Das erhaltene Produkt wird mit Luft bei einer Temperatur unter  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis zu einer Feuchtigkeit von 4 Gew.% getrocknet.

Zusammensetzung des marokkanischen Schwarz-  
 20 phosphates:

$\text{CaO}$ : 50,5 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 31,2 %,  $\text{SiO}_2$ : 4,0 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,94 %,  
 $\text{MgO}$ : 0,33 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1,11 %,  $\text{CO}_2$ : 5,9 %,  $\text{SO}_3$ : 4,5 %

Zusammensetzung des Endproduktes /Gewicht:

104 kg/:

25  $\text{CaO}$ : 36,7 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 41,8 %,  $\text{SiO}_2$ : 6,1 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,8 %,  
 $\text{MgO}$ : 0,25 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 7,5 %, F: 0,14 %, Pb: 50 ppm,  
 Cu: 10 ppm, As: 1 ppm

Der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt ist 99,2 %-ig in Zitronensäure lösbar.

30 Der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Futterzusatz sichert nach den Versuchungen die gleichmässige Entwicklung der Tiere.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Futterphosphaten aus Rohphosphaten und/oder dreifachen Superphosphaten, wobei die gemahlenen phosphorhaltigen Ausgangsstoffe mit Zusatzstoffen entfluoriert, thermisch aufgeschlossen, 5 dann mit Wasser und Pressluft gekühlt, granuliert und gemahlen werden, dadurch gekennzeichnet, dass man die phosphorhaltigen Ausgangsstoffen zusammen mit den entfluorierenden Zusatzstoffen, wie Natriumcarbonat und/oder Natrium- 10 chlorid oder deren Mischungen mit Quarzsand bis zu einer Körnung von mindestens 100  $\mu\text{m}$  mahlt, die Mischung homogenisiert, dann gegebenenfalls in bekannter Weise brikettiert, den gebildeten Stoff bei einer Temperatur von 1000 bis 1450  $^{\circ}\text{C}$  thermisch behandelt, 15 die Fluorspuren mit Stickstoff oder Kohlendioxydgas entfernt, das Schmelzgut mit Wasser und Pressluft abkühlt und granuliert, das Granulat nass bis zu einer Körnung von mindestens 200  $\mu\text{m}$  mahlt und gleichzeitig auf das Produkt berechnet mit 4-35 Gew.% 20 Phosphorsäure oder Phosphorsäure/Schwefelsäure-Gemisch aufschliesst, und schließlich bis zu einer Feuchtigkeit von höchstens 5 Gew.% trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den mit dem Nassmahlen gleichzeitigen Aufschluß mit einer Mischung aus Phosphorsäure und Schwefelsäure durch- 5 führt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den mit dem Nassmahlen gleichzeitigen Aufschluß mit Phosphorsäure durchführt.

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0175805

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 1488

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)			
A	<p>DE-A-2 332 523 (INTERNATIONAL MINERALS &amp; CHEMICAL CORP.) * Seite 5, Absatz 2; Seite 7, Absatz 4 - Seite 8, Absatz 1; Anspruch 1 *</p> <p>---</p> <p>DD-A- 57 285 (VEB CHEMIEWERKE COSWIG) * Seite 3, Beispiel; Anspruch *</p> <p>-----</p>		A 23 K 1/175			
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)			
			A 23 K 1/175			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort BERLIN</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche 17-05-1985</td> <td style="width: 34%;">Prüfer SCHULTZE D</td> </tr> </table> <p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 17-05-1985	Prüfer SCHULTZE D
Recherchenort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 17-05-1985	Prüfer SCHULTZE D				